

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(12)

**EUROPEAN PATENT APPLICATION**

published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:

24.03.1999 Bulletin 1999/12

(21) Application number: 97924296.3

(22) Date of filing: 02.06.1997

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C09K 3/00, C09K 3/18,  
C09D 1/00, C09D 5/14,  
C09D 5/16, C09D 127/12,  
C09D 183/04, B05D 5/00,  
A61L 27/00(86) International application number:  
PCT/JP97/01872(87) International publication number:  
WO 97/45502 (04.12.1997 Gazette 1997/52)

(84) Designated Contracting States:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE(30) Priority: 31.05.1996 JP 175386/96  
24.09.1996 JP 287225/96(71) Applicant: TOTO LTD.  
Kitakyushu-shi Fukuoka 802 (JP)

(72) Inventors:

- WATANABE, Toshiya,  
Toto Ltd.  
Kitakyushu-shi, Fukuoka 802 (JP)

- HAYAKAWA, Makoto,  
Toto Ltd.  
Kitakyushu-shi, Fukuoka 802 (JP)
- MACHIDA, Mitsuyoshi,  
Toto Ltd.  
Kitakyushu-shi, Fukuoka 802 (JP)

(74) Representative:  
Grünecker, Kinkeldey,  
Stockmair & Schwanhäusser  
Anwaltssozietät  
Maximilianstrasse 58  
80538 München (DE)**(54) ANTIFOULING MEMBER AND ANTIFOULING COATING COMPOSITION**

(57) Disclosed is a member having an antifouling surface on which the so-called "stains," such as deposits and contaminants, are less likely to be deposited. The surface of the member has both a hydrophobic portion, and a hydrophilic portion induced by a photocatalyst, the hydrophobic portion and the hydrophilic portion being present in a microscopically dispersed and exposed state on the surface. More specifically, according to a first aspect of the present invention, there is provided a member comprising: a substrate; and a surface layer provided on the substrate, the surface layer comprising a photocatalytic oxide, a silicone resin or silica, and a water-repellent fluororesin, the silicone or silica and the water-repellent fluororesin being present in a microscopically dispersed and exposed state on the outermost surface of the surface layer. According to a second aspect of the present invention, there is provided a member comprising: a substrate; and a surface layer provided on the substrate, the surface layer comprising a hydrophobic resin and a photocatalytic oxide, the hydrophobic resin and the photocatalytic oxide being present in a microscopically dispersed and exposed state on the outermost surface of the surface

layer, the photocatalytic oxide being self-hydrophilified or functioning to hydrophilify the photocatalytic oxide still remaining unhydrophilified present around the photocatalytic oxide by photocatalytic action created in response to photoexcitation. In this surface where the hydrophobic portion and the hydrophilic portion are present adjacent to each other, a hydrophilic deposit having affinity for the hydrophilic portion does not have affinity for the adjacent water-repellent portion. On the other hand, a hydrophobic deposit having affinity for the hydrophobic portion does not have affinity for the adjacent hydrophilic portion. Therefore, both the hydrophilic deposit and the hydrophobic deposit cannot be deposited on the surface of the member, and, even when deposited on the surface of the member, are unstable and hence are easily removed, permitting the surface of the member to be kept clean.



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 198 36 076 A 1

⑮ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 09 D 5/16**  
C 09 D 189/00  
C 09 D 133/04  
C 09 D 177/12

⑯ Aktenzeichen: 198 36 076.2  
⑯ Anmeldetag: 30. 7. 1998  
⑯ Offenlegungstag: 10. 2. 2000

DE 198 36 076 A 1

⑯ Anmelder:

Stiftung Alfred-Wegener-Institut für Polar- und  
Meeresforschung, 27568 Bremerhaven, DE

⑯ Erfinder:

Baum, Christof, 27568 Bremerhaven, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Lösliche Antifouling-Beschichtung

⑯ Unter "Fouling" versteht man die Ablagerung lebender Organismen auf Materialoberflächen in wässriger Umgebung. Sogenannte "Antifouling-Beschichtungen" sollen den Bewuchs an künstlichen Unterwasserstrukturen verhindern. Sie beruhen sowohl auf Formen der mechanischen Reinigung als auch auf dem Entlassen von toxischen Bioziden aus Matrix-Beschichtungen. Im Hinblick auf das empfindliche natürliche Gleichgewicht im Unterwasserbereich und die Komponenten der Beschichtung steht aber der Aspekt der Umweltverträglichkeit im Vordergrund. Die erfindungsgemäße "Antifouling-Beschichtung" ist deshalb gekennzeichnet durch einen biozidfreien Gelbildner, der aus zwei unterschiedlichen Proteinverbindungen in Form von gerüstbildenden Keratinen und quell- und klebfähigen Glykokonjugaten mit biochemischen Wirkgrößen besteht, die denen von hochspezialisierten Proteinverbindungen in aquatischer Naturhaut entsprechen. Bei der erfindungsgemäßen "Antifouling-Beschichtung" handelt es sich um eine umweltschonende umweltneutrale Beschichtung aus einfachsten biogenen Ersatzstoffen, deren Wirkung als Gelbildner universell und effektiv gegen alle Foulingorganismen einsetzbar ist. Die Einsatzmöglichkeiten sind nicht nur auf marine Einsätze mit Meerwasserkontakt beschränkt, sondern können generell auf alle Einsätze mit Wasserbenetzung erweitert werden.

DE 198 36 076 A 1

Holzde

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf eine lösliche Antifouling-Beschichtung mit Selbstreinigungseigenschaften und geringem Reibungswiderstand für Unterwasserflächen zur Vermeidung von Ablagerungen organischer Foulingstoffe.

Unter "Fouling" oder "Biofouling" versteht man die Ablagerung lebender Organismen auf Materialoberflächen in wässriger Umgebung. Im maritimen Bereich unterscheidet man drei Arten von Bewuchs: Tiere, beispielsweise Muscheln und Seepocken; Algen, beispielsweise Grün- und Braunalgen, und Mikroorganismen, die sich durch ihren bevorzugten Lebensraum charakterisieren. Jeder Foulingprozess im Wasser startet mit der Anheftung von organischen Molekülen an einer Oberfläche. Die Verfestigung ermöglicht die weitere Ansiedlung von Bakterien, Diatomeen, Muscheln und Krebsen etc.

In mariner Umgebung erfährt jede Oberfläche Biofouling, welches somit eines der bedeutendsten Probleme in der Marinetechnologie darstellt. Spezielle Oberflächenbeschichtungen, sogenannte "Antifouling-Beschichtungen", sollen den Bewuchs an Schiffsrümpfen, Seewasseranlagen, wie Ölplattformen, Hafenanlagen und Rohren, sowie an anderen künstlichen Unterwasserstrukturen verhindern. Antifouling-Beschichtungen beruhen sowohl auf Formen der mechanischen Reinigung als auch auf dem Entlassen von toxischen Bioziden aus Matrix-Beschichtungen, im allgemeinen Kunststoff, oder auf Kombinationen von beidem. Bei der mechanischen Reinigung werden Antifouling-Beschichtungen mit geringen Oberflächenspannungen eingesetzt, die durch die Verwendung von beispielsweise Teflon oder Silikon in der Beschichtung erreicht werden. Die stark "rutschigen" Oberflächen verhindern die Anheftung von Foulingstoffen. Außerdem unterscheidet man zwischen unlöslichen und löslichen Beschichtungen. Die unlöslichen Antifouling-Beschichtungen werden auch als "Kontaktyp" bezeichnet und weisen eine hohe Abriebfestigkeit auf. Lösliche Antifouling-Beschichtungen sind selbsterodierend und werden von strömendem Wasser langsam abgetragen, so dass sich ihre Schichtstärke verringert. Je nach Kunststoffbasis werden die Biozide ausgespült ("depletion type"), an der erodierten Oberfläche präsentiert ("hydration type") oder im Wasser gespalten ("hydrolyse type").

Bekannte Antifoulings verhindern durch ihre Biozide, die wie Schädlingsbekämpfungsmittel wirken, die Besiedlungsphase des Foulingprozesses. Bei den Bioziden unterscheidet man die metallorganischen Biozide, wie beispielsweise die Breitbandgifte Arsen, Kupfer und Tributylzinn, und die natürlichen Biozide, mit denen viele marine Organismen ihre Oberfläche gegen Biofouling schützen. Da schon geringe Konzentrationen der Breitspektrum-Gifte langfristige Umweltschäden verursachen, ist den natürlichen Bioziden der Vorzug zu geben. Viele marine Organismen produzieren natürliche Biozide, die als biogene Wirkstoffe antibakteriell, antialgalen, antifungisch und makrofouling verhindern können. Jedoch wächst aufgrund der strengerer Gesetzesregelung im Rahmen der sogenannten "Biozidrichtlinie" der Bedarf an nicht-toxischen Bewuchsschutzmethoden.

Der deutschen Offenlegungsschrift DE 196 06 011 A1 ist zu entnehmen, dass . . . "neuere Entwicklungen bei den Antifouling-Coatings auf den Einsatz nicht-toxischer Produkte, wie z. B. fluorierte Urethane und Silikone, zielen . . .". Nichttoxische Antifouling-Coatings sind aus ökologischen Gründen sehr erwünscht, haben sich aber im Großen und Ganzen bisher nicht durchsetzen können. In einer im Auftrag des Deutschen Umweltbundesamtes durchgeführten Studie "Natürliche Biozide und biozidfreie Mittel zur Be-

wuchshemmung auf Schiffen im marinen Bereich" wurden neben Produkten, die natürliche Biozide enthalten, fünf Silikon-Coatings unter Praxisbedingungen auf Einsatzfähigkeit als Antifouling-Coating getestet. Ergebnis: Prinzipiell gute Wirksamkeit, jedoch sind "die Beschichtungen aufgrund ihrer Weichheit sehr leicht zu beschädigen." . . . "Nach Aussage dieses Berichts gibt es noch kein biozidfreies Antifouling-Coating, das für den praktischen Einsatz geeignet ist." . . .

In der DE 196 06 011 A1 ist als eine Lösung für eine biozidfreie Antifouling-Beschichtung eine Zubereitung mit organofunktionellen Silanen und Fluororganosilanen beschrieben. Derart beschichtete Oberflächen zeigen eine Oberflächenspannung unterhalb eines als "optimal" bezeichneten Bereichs und sollen eine mechanische Reinigung bewirken. Damit diese effektiv erfolgen kann, ist immer eine nicht unerhebliche Wasserströmung erforderlich. Insbesondere bei unbewegten Unterwasserstrukturen ist dies nicht immer gewährleistet. Außerdem ist der Druckschrift zu entnehmen, dass derartige Zubereitungen nur . . . "im wesentlichen frei von Bioziden" . . . sind. Um die Kratzfestigkeit von beschichteten Oberflächen zu verbessern, werden bei der bekannten Beschichtung toxische Elemente wie Bor, Aluminium, Zinn oder Zink zugefügt. Außerdem ist eine nur geringe Haftung an den zu beschichtenden Oberflächen festzustellen. Hauptsächlich sollen derartig beschichtete Oberflächen, die bevorzugt transparent ausgeführt und relativ teuer in ihrer Ausführung sind, in Süßwasserumgebung eingesetzt werden.

Dem Aufsatz "The future of antifouling: will it be non-stick or natural biocides?" (Zeitschrift "ANTI-FOULING", Feb./Mar. 1997, pp. 25–30, NN) ist zu entnehmen, dass gegen die Anwendung von Silikon-Coatings bei "deep-sea shipping" ihre geringe mechanische Festigkeit und ihrer hohen Preis sprechen. Bei der Betrachtung von einigen marin Organismen, insbesondere Korallen und Schwämme, fällt jedoch auf, dass diese zwar ebenfalls unter Bewuchsproblemen zu leiden haben, diese jedoch durch spezielle Verteidigungsmechanismen mit "echten, nicht-toxischen Antifouling-Substanzen" umweltgerecht lösen. Deshalb stellen marine Organismen ein großes Potential für neue und effektive Antifouling-Substanzen dar. Außerdem handelt es sich bei ihnen um echte Naturstoffe im Gegensatz zu der bislang eingesetzten "anthropogenen Chemie". Das größte Problem bei der Herstellung solcher Antifouling-Beschichtungen stellt jedoch die Einbettung der Komponenten in spezielle Farbverbindungen zur Erzielung hoher Langzeitwirksamkeit dar.

Aus den DGM-Mitteilungen 4/1997, Seite 8 ff. ist dem Aufsatz "Natürliche Verteidigungssysteme gegen Aufwuchs" von Martin Wahl zu entnehmen (Seite 11), dass . . . "seit fast 20 Jahren arbeiten zahlreiche Gruppen an der Entwicklung von biogenen Antifoulingfarben. Der übliche Ansatz ist, als bewuchshemmend erkannte natürliche Substanzen einzeln oder kombiniert in eine Farbmatrixt einzubetten. Der bisherige Erfolg ist gleich Null. Das Problem liegt wahrscheinlich darin, dass einzelne Substanzen nur gegen bestimmte Besiedlergruppen aktiv sind. Daher müssen verschiedene Stoffe oft unterschiedlicher taxonomischer oder geographischer Herkunft kombiniert werden. . . Diese sind aber sehr oft nicht kompatibel, da sie sich in ihrer Löslichkeit, Leaching Rate, Reaktivität, Langlebigkeit, Lichtempfindlichkeit, usw., unterscheiden." . . . In denselben Mitteilungen ist der Aufsatz "Antifoulingforschung in Rostock" von Stefan Sandrock et.al. (Seite 21) veröffentlicht. Im Hinblick auf die Verwendung biogener Wirkstoffe mariner Organismen wird hier ausgeführt: . . . "Letztendlich kann es nicht darum gehen, die erforderlichen Rohstoffe durch

Raubbau an den vorhandenen Beständen zu gewinnen. 1996 begannen daher am Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung Arbeiten zur Isolation und Charakterisierung der wirksamen Fraktionen. Die Untersuchungen, deren Ziel in einer Strukturaufklärung als Voraussetzung für eine spätere Synthese des bzw. der wirksamen Komponente(n) besteht, haben gegenwärtig noch keinen Stand erreicht, der eine Veröffentlichung zulässt." . . .

In einem Antifouling-Workshop in Bremen, Ende November 1997, stellte Dr. V. Zubow, AIST GmbH, D-17192 Groß Gieritz, Dorfstraße 3, ein Projekt "Antifouling skin" vor. Ein prinzipiell neues Antifouling-Konzept soll auf der Nachahmung natürlicher Fouling-Prozesse beruhen, insbesondere darauf, dass Makrofouling-Organismen nicht oder nur schwer auf "Gel-Struktur" ähnlichen Oberflächen oder auf mit Schleim bedeckten Oberflächen aufwachsen. Eine entsprechend konzipierte Beschichtung mit dem Ziel einer "künstlichen Haut" könnte auf einer "Schleimbasis" beruhen. Der Schleim wird dabei von schwammartigen, polymeren Trägern in Position gehalten. Diese Träger lassen dann die Besiedlung des Schleims mit "gifigen" Organismen zu. Vor einer Realisierung einer solchen Beschichtung sind jedoch unter anderem die Probleme des erforderlichen porösen Materials, eines "Gelgenerators" und der benötigten Toxine zu lösen. Zur Herstellung derartiger Beschichtungen sind also Trägersubstanzen erforderlich, die mit giftigen Organismen beimpft werden sollen. Gerade im Hinblick auf extrem große zu beschichtende Oberflächen wird dadurch jedoch die Umweltverträglichkeit einer solchen möglichen Antifouling-Beschichtung wieder erheblich reduziert.

Im Hinblick auf den beschriebenen Stand der Technik ist es daher Aufgabe für die vorliegende Erfindung, eine Antifouling-Beschichtung zu konzipieren, die in besonderem Maße umweltverträglich ist. Insbesondere soll sie biozidfrei und trotzdem universell wirksam sein. Eine hohe Standzeit und ein damit verbundener guter Schutz der Oberfläche sind anzustreben. Die Beschichtung soll schließlich einfach in ihrem Aufbau und ihren verwendeten Komponenten und dadurch wirtschaftlich herstellbar sein.

Zur Lösung dieses Aufgabenkomplexes ist die erfindungsgemäße lösliche Antifouling-Beschichtung mit Selbstantreinigungseigenschaften und geringem Reibungswiderstand für Unterwasserflächen zur Vermeidung von Ablagerungen organischer Foulingstoffe daher gekennzeichnet durch einen biozidfreien Gelbildner, der aus zwei unterschiedlichen Proteinverbindungen besteht, von denen die eine der Gruppe der gerüst- und protofibrillenbildenden Keratine und die andere der Gruppe der quell- und klebfähigen Glykokonjugate angehört und deren biochemische Wirkgrößen denen der hochspezialisierten Proteinverbindungen in aquatischer Naturhaut entsprechen, und einer abbaubaren Gelmatrix, die mit dem Gelbildner in einer Suspension vermischt ist.

Bei der erfindungsgemäßen Antifouling-Beschichtung handelt es sich um eine echte biomimetische, d. h. auf der Nachahmung natürlicher Schutzmechanismen beruhende, Oberflächenbeschichtung, die optimal umweltverträglich ist. Der Antifouling-Effekt beruht dabei auf der Bildung eines oberflächlichen Gels. Der Gelbildner wird anstelle von toxischen Chemikalien, insbesondere auch von umweltschädlichen Bioziden, ohne Verwendung von artfremden Trägersubstanzen eingesetzt. Die Wirkung des Gelbildners entfaltet sich erst bei Kontakt mit den Schleimstoffen des Wassers oder des Bewuchses. Die Foulingstoffe des Wassers und der Foulingorganismen bilden dann ein Gel mit der Beschichtung. Die Standfestigkeit des Gels ist von der Konzentration der Foulingstoffe abhängig. Je größer die Konzentration an Foulingstoffen ist, desto niedriger ist die Vis-

kosität des Gels, das dann vom umgebenden Wasser zusammen mit den Foulingorganismen leicht abwaschbar ist. Stärkere Wasserströmungen sind nicht erforderlich. Durch das Reinigen kommt es zu einem Stoffverlust, durch den die Beschichtung langsam aufgebraucht wird. Bei der erfindungsgemäßen Antifouling-Beschichtung handelt es sich also um eine lösliche, d. h. erodierbare Beschichtung vom Geling-Typ ohne Biozide. Sie enthält auf Naturstoffbasis keine toxischen Stoffe und ist vollständig biologisch abbaubar. Das Gel selbst verfügt zwar über eine nur geringe Kratzfestigkeit, es schützt aber durch seine mechanische Pufferwirkung jede Unterwasserstruktur wirkungsvoll gegenüber dem Angriff von harten Partikeln. Außerdem sorgt es ebenso wie Beschichtungen mit niedriger Oberflächenspannung für eine hydrodynamische Oberfläche mit geringem Reibungswiderstand.

Den Anlass für die Erfindung haben eigene Versuche mit frischer Haut von Delphinen (Pilotwal oder Weißseitendelphin) im Rahmen eines Projekts zur Untersuchung der Selbstantreinigungseigenschaften von Delphinhautoberflächen gegeben. Der im Stand der Technik beschriebene Ansatz, Naturmaterialien, die einen Bewuchsschutz aufweisen, zu extrahieren und für eine Antifouling-Beschichtung aufzubereiten, wurde bei diesen rein aquatisch lebenden Säugern ohne Bewuchs angewendet. Im Ergebnis wurden erste Hinweise auf eine Verteilung von zuckerhaltigen Glykokonjugaten in der Delphinhaut erhalten. Hierbei handelt es sich um intra- und extrazelluläre Gerüst- und Haftsubstanzen, die sich nach ihrem Zucker-Protein-Verhältnis in die Gruppen der Glykoproteine und der Proteoglykane einteilen. Glykokonjugate fungieren als Druckaufnehmer und weisen je nach Herkunft artspezifische Muster und unterschiedliche Anteile von Hyaluronsäure, Chondroitinsulfat und Heparansulfat auf. Die Carboxyl- und Sulfatesterfunktionen üben einen Quelldruck auf fibrilläre Faserverbünde aus. Bei bestimmten, relativ geringen Konzentrationen an Glykokonjugaten werden besonders elastische Gele gebildet, die als Grundlage für einen Selbstantreinigungsmechanismus dienen können. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von histologischen Proben der Hautoberfläche eines Weißseitendelphins zeigten Reliefstrukturen. Die ausgeprägten Substrukturierungen in Höhlen und Kanäle, die im nativen Zustand mit Lipiden ausgefüllt sind, deuten stark auf amorphe Netzwerkstrukturen mit gelartigem Fließverhalten hin.

Da aber eine Antifouling-Beschichtung selbstverständlich nicht mit dem geschützten Naturprodukt "Delphinhaut" umgesetzt werden kann, wurde bei der Erfindung auf Ersatzstoffe zurückgegriffen, die die bei der Delphinhaut beobachteten gelbildenden Funktionen übernehmen können. Hierbei handelt es sich um zwei unterschiedliche Proteinverbindungen im biozidfreien Gelbildner. Zum einen sind es gerüstbildende Keratine, die sich als Besonderheit bei Delphinen durch besonders kleine fibrilläre Zusammenlagerungen auszeichnen, die durch enzymatische Hydrolyse aus sehr großen Filamenten hervorgehen. Zum anderen handelt es sich um quell- und klebfähige, zuckerhaltige Glykokonjugate, die ebenfalls in der Delphinhaut nachgewiesen wurden und die Viskosität der Suspension beeinflussen. Sie verstärken die Elastizität und verringern den Energieverlust durch viskos Fließen. Die klebfähigen Glykokonjugate, die für ein gutes Anheften der Beschichtung an der zu schützenden Oberfläche einerseits und für eine gute Verklebung mit den abzuspülenden Foulingorganismen andererseits sorgen, weisen dabei Lectincharakter auf. Um ein der Delphinhaut vergleichbares physikalisches Fließverhalten mit Selbstantreinigungseffekt zu erzielen, müssen sowohl die Keratine als auch die Glykokonjugate in ihren biochemischen Wirkgrößen durch eine entsprechende Vorbehandlung auf die Wirk-

größe der Delphinhautproteinverbindungen gebracht werden.

Die erfindungsgemäße Antifouling-Beschichtung weist also nur zwei biogene Wirkstoffe derselben chemischen Verbindungsgruppe auf, die universell schon gegen die Anfangsphase des Foulings, insbesondere gegen die Anlagerung der extrazellulären polymeren Substanzen wirken, da sie eine mechanische Reinigung ermöglichen. Sie weisen eine gute Langzeitwirkung auf und sind leicht herstellbar bzw. natürlich gewinnbar. Die Stoffe benötigen keine Trägersubstanzen, von denen sie in Position gehalten werden müssen. Durch eine einfache Suspension des nach einer Erfindungsausgestaltung vorteilhaft in pulverisierter Form vorliegenden Gelbildners mit einer abbaubaren Gelmatrix wird eine homogene Mischung gebildet, die wie ein Farbauftrag leicht auf Unterwasserstrukturen aufzubringen ist und dort fest anhaftet. Erst bei Kontakt mit Foulingstoffen wird ein oberflächliches Gel gebildet, das leicht abspülbar ist und wieder eine aktivierbare Oberfläche freigibt.

Eine Verwendung des geschützten Naturstoffs "Delphinhaut" verbietet sich von selbst. Aber auch andere geeignete Naturstoffe, wie beispielsweise Extrakte aus Seesternen oder Korallen, dürfen nicht ausgebeutet werden. Organochemische Synthesen solcher Naturstoffe, insbesondere von hochspezialisierten Proteinverbindungen sind verfahrenstechnisch relativ aufwendig und zum Teil derzeit auch noch nicht zugänglich. Nach einer Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Antifouling-Beschichtung ist es daher besonders vorteilhaft, wenn diese durch ein natürliches, nachwachsendes Keratin mit besonders kleinen fibrillären Zusammenlagerungen, insbesondere Schafwolle, als Proteinverbindung aus der Gruppe der gerüst- und protofibrillenbildenden Keratine gekennzeichnet ist. Keratine sind in vielen Naturstoffen, beispielsweise in Haaren, Nägeln, Hornen und Hufen, enthalten. Insbesondere bei Schafwolle handelt es sich um einen nachwachsenden Rohstoff, der einfach verfügbar ist. Da auf dem Textilsektor der Einsatz von Schafwolle zunehmend durch den Einsatz anderer Materialien verdrängt wird, ist ein neues Anwendungsgebiet besonders wünschenswert.

Die Glykokonjugate als quell- und klebfähige sowie zuckerhaltige Proteine sind bei vielen Mikroorganismen zu finden. Allen ist gemeinsam, dass sie in großen Mengen unproblematisch zur Verfügung stehen und keiner aufwendigen organochemischen Synthese bedürfen. Insbesondere ist es nach einer anderen Weiterbildung der erfindungsgemäßen Antifouling-Beschichtung vorteilhaft, wenn sich diese durch einen Schleim mariner Algen oder Bakterien als Proteinverbindung aus der Gruppe der quell- und klebfähigen Glykokonjugate auszeichnet. Gerade Algen und Bakterien stehen nahezu unbegrenzt zur Verfügung. Ihre Verwendung belastet die Umwelt in keiner Weise.

Wie im Zusammenhang mit den Untersuchungen an Delphinhaut bereits ausgeführt wurde, konnte ermittelt werden, dass diese Glykokonjugate enthält. Dies haben neben dem Quelleffekt die Aufgaben, zum einen die Hautzellen miteinander zu verkleben und zum anderen extrazelluläre polymere Substanzen zu binden. Diese Eigenschaften sind typisch für Lectine (in der Haut "Desquamin"). Deshalb kann vorteilhaft bei der Erfindung als quellfähige und verklebende Proteinverbindung ein Glykokonjugat mit Lectincharakter verwendet werden. Bei Laborversuchen mit pulverisiertem Delphinhautextrakt konnte gezeigt werden, dass durch die Zugabe dieser Substanz zu den Suspensionen die Stärke der elastischen Energiespeicherung und der Anteil des viskosen Fließens erhöht werden konnte. Nach isovolumetrischer Zufuhr eines Vertreters der extrazellulären polymeren Substanzen (Hyaluronsäure) konnte sogar ein Optimum in der Ruheschernullviskosität beobachtet werden. Bei

Verhältnissen von Pulver zu Hyaluronsäure unter 3 : 1 steigt die Viskosität, während sie bei einem größeren Anteil an Hyaluronsäure wieder abfällt. Bei einer geeigneten Beimengung des Glykokonjugats mit Lectincharakter kann die Viskosität der erfindungsgemäßen Antifouling-Beschichtung optimal eingestellt werden, so dass einerseits eine gute Untergrundhaftung gewährleistet ist, andererseits aber auch das mit den Foulingstoffen gebildete Gel ohne große Krafteinwirkung einfach abspülbar ist.

Bei den in der Erfindung eingesetzten Substanzen in Form von Keratinen und Glykokonjugaten handelt es sich um Ersatzstoffe, die die biogenen Stoffe möglichst naturnah nachbilden sollen. Um ein vergleichbares physikalisches Fließverhalten mit Selbstreinigungseffekt zu erzielen, müssen die Ersatzstoffe, wie bereits ausgeführt, durch ein Vorbehandlungsverfahren auf die Wirkgrößen der Delphinhautkeratine gebracht werden. Dabei ist es gemäß einer nächsten Erfindungsausgestaltung zweckmäßig, wenn es sich um eine enzymatische, thermische oder salzlösungsbasierte Vor-

behandlung der Proteinverbindungen zur Erreichung deren naturnaher Wirkgrößen handelt. Derartige Vorbehandlungen basieren auf einfachen Grundsubstanzen und beinhalten einfache chemische Umsetzungsprozesse. Sie sind allgemein bekannt, einfach und unaufwendig durchführbar.

Eine Herstellung der erfindungsgemäßen Antifouling-Beschichtung, die durch ihre abbaubare Gelmatrix zum Polishing-Typ gehört, mit pulverisierten Wirksubstanzen als Suspension ist ohne weiteres möglich und besonders einfach. Besondere Syntheseverfahren oder Nachbehandlungsschritte sind nicht erforderlich. Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung kann die Gelmatrix insbesondere als fertige selbstlösliche Harzmischung ausgebildet sein. Der Erosionsprozess erfolgt dabei kontinuierlich. Die Standzeit hängt deshalb von der Schichtdicke ab. Die fertige selbstlösliche Harzmischung kann insbesondere aus einem Copolymer aus Methacrylaten bestehen. Derartige Copolymeren sind handelsüblich und kostengünstig.

Nach einer anderen Ausgestaltung der Erfindung kann es sich auch um eine kontaktlösliche Harzmischung als abbaubare Gelmatrix handeln. Dabei wird anstelle des "self-polishing-Harzes" ein "contact-polishing-Harz" eingesetzt.

Die Gelmatrix wird nur noch durch den Bewuchs zur Gelbildung gebracht. Der Abbau wird jedoch durch die Gelbildung der Matrix sehr bald wieder beendet, so dass der Verlust des Coatings nur sehr langsam erfolgt. Ein Nachteil bestehender "self-polishing"-Beschichtungen ist, dass deren Haltbarkeit von der Fahrtzeit eines Schiffes, in der die Beschichtung durch den Wasserstrom abgerieben wird, und nicht von der Liegezeit, in der der eigentliche Foulingprozess stattfindet, abhängig ist. Bei einem vorteilhaften Einsatz von Polyesteramiden als kontaktlöslicher Harzmischung ist das günstige Verhalten gewährleistet, dass ein Abbau nur durch den Bewuchs selbst erfolgt. Die dadurch erreichbaren hohen Standzeiten der erfindungsgemäßen Antifouling-Beschichtungen erhöhen ihren ökonomischen Aspekt in besonderer Weise.

Bei der erfindungsgemäßen Antifouling-Beschichtung handelt es sich damit zusammenfassend um eine besonders umweltschonende und umweltneutrale Beschichtung aus einfachsten biogenen Naturstoffen, deren Wirkung als Gelbildner universell und effektiv gegen den Biofoulingprozess an wasserbenetzten Oberflächen einsetzbar ist. Die Zusammensetzung ist einfach und beruht in der Hauptsache auf nachwachsenden Rohstoffen. In der Herstellung werden nur einfache organochemische Umsetzungen und ein Suspensionsverfahren eingesetzt. Die Kostengünstigkeit des Produkts wird durch erreichbare hohe Standzeiten noch verbessert. Die Einsatzmöglichkeiten der erfindungsgemäßen An-

tifouling-Beschichtung beschränken sich daher nicht nur auf marine Einsätze mit Meerwasserkontakt, sondern können generell auf alle Einsätze mit Wasserbenutzung erweitert werden. Hierzu zählen nicht nur Einsätze in Seen und Flüssen, sondern auch solche im städtischen und häuslichen Bereich, wie beispielsweise Kläranlagen, Abwasserrohre und Hauswände.

## Patentansprüche

10

1. Lösliche Antifouling-Beschichtung mit Selbstreinigungseigenschaften und geringem Reibungswiderstand für Unterwasserflächen zur Vermeidung von Ablagerungen organischer Foulingstoffe, gekennzeichnet durch einen biozidfreien Gelbildner, der aus zwei unterschiedlichen Proteinverbindungen besteht, von denen die eine der Gruppe der gerüst- und protofibrillenbildenden Keratine und die andere der Gruppe der quell- und klebfähigen Glykokonjugate angehört und deren biochemische Wirkgrößen denen der hochspezialisierten Proteinverbindungen in aquatischer Naturhaut entsprechen, und einer abbaubaren Gelmatrix, die mit dem Gelbildner in einer Suspension vermischt ist. 15
2. Lösliche Antifouling-Beschichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein Vorliegen des Gelbildners in der Suspension in pulverisierter Form. 20
3. Lösliche Antifouling-Beschichtung nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch ein natürliches, nachwachsendes Keratin mit besonders kleinen fibrillären Zusammenlagerungen, insbesondere Schafwolle, als Proteinverbindung aus der Gruppe der gerüst- und protofibrillenbildenden Keratine. 25
4. Lösliche Antifouling-Beschichtung nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen Schleim mariner Algen oder Bakterien als Proteinverbindung aus der Gruppe der quell- und klebfähigen Glykokonjugate. 30
5. Lösliche Antifouling-Beschichtung nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch Glykokonjugate mit Lectincharakter als Proteinverbindung aus der Gruppe der quell- und klebfähigen Glykokonjugate. 35
6. Lösliche Antifouling-Beschichtung nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch eine enzymatische, thermische oder salzlösungsbasierende Vorbehandlung der Proteinverbindungen zur Erreichung deren naturnaher Wirkgrößen. 40
7. Lösliche Antifouling-Beschichtung nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch eine selbstlösliche Harzmischung als abbaubare Gelmatrix. 45
8. Lösliche Antifouling-Beschichtung nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch eine fertige selbstlösliche Harzmischung aus einem Copolymer aus Methacrylaten. 50
9. Lösliche Antifouling-Beschichtung nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch eine kontaktlösliche Harzmischung als abbaubare Gelmatrix. 55
10. Lösliche Antifouling-Beschichtung nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch eine fertige kontaktlösliche Harzmischung aus Polyesteramiden. 60

65

**- Leerseite -**